

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-292814

(43)Date of publication of application : 16.10.1992

(51)Int.Cl.

H01B 13/00  
B21F 19/00  
// H01B 12/04

(21)Application number : 03-056690

(71)Applicant : SUMITOMO ELECTRIC IND LTD

(22)Date of filing : 20.03.1991

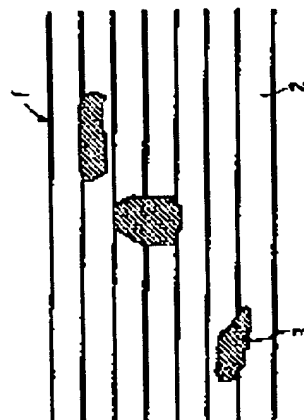
(72)Inventor : KAMIYAMA MUNETSUGU  
SATO KENICHI

## (54) MANUFACTURE OF BISMUTH-BASED OXIDE SUPERCONDUCTIVE WIRE

### (57)Abstract:

**PURPOSE:** To obtain a superconductive wire having high critical current density and critical current by carrying out plastic processing while filling a metal sheath with a bismuth-based oxide superconductor or its raw materials and heating it.

**CONSTITUTION:** Each powder of  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ,  $\text{PbO}$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ , and  $\text{CuO}$  is weighed and mixed each other in a prescribed ratio, and heated at  $800^\circ\text{C}$  for 8 hours and at  $860^\circ\text{C}$  for 5 hours. The powder is pulverized until the maximum particle size and the average particle size become 1.8 and  $0.8\mu\text{m}$ , respectively, while a silver pipe having 6mm outer diameter and 4mm inner diameter being filled with the powder, the pipe is extruded until the diameter becomes 1mm and rolled until the thickness becomes 0.3mm. The resulting tape-like wire is heated at  $845^\circ\text{C}$  for 50 hours twice while pressing-processed to make the thickness 0.15mm. As a result, the superconductive phase 2 of the superconductive part 1 is well oriented along the longitudinal direction of the wire and thus a superconductive wire with high critical current density and critical current is obtained.



BEST AVAILABLE COPY

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-292814

(43) 公開日 平成4年(1992)10月16日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
H 0 1 B 13/00	5 6 5 D	8936-5G		
B 2 1 F 19/00	Z A A C	7362-4E		
// H 0 1 B 12/04	Z A A	8936-5G		

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 3 頁)

(21) 出願番号	特願平3-56690	(71) 出願人	000002130 住友電気工業株式会社 大阪府大阪市中央区北浜四丁目5番33号
(22) 出願日	平成3年(1991)3月20日	(72) 発明者	上山 宗譜 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(72) 発明者	佐藤 謙一 大阪市此花区島屋一丁目1番3号 住友電気工業株式会社大阪製作所内
		(74) 代理人	弁理士 深見 久郎 (外4名)

(54) 【発明の名称】 ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 臨界電流密度および臨界電流のいずれにおいても優れたビスマス系酸化物超電導線材の製造を可能にする。

【構成】 ビスマス系酸化物超電導体またはその原料を金属シースに充填し、次いで塑性加工して線材化するとき、この塑性加工と同時に熱処理を行なう。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ビスマス系酸化物超電導体またはその原料を金属シースに充填し、次いで塑性加工して線材化するステップを備える、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法において、前記塑性加工ステップは、熱処理を行ないながら塑性加工を行なうステップを含むことを特徴とする、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法に関するもので、特に、臨界電流密度の向上を図るための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 たとえばビスマス系のような酸化物超電導材料を長尺の超電導線材とするため、酸化物超電導体またはその原料を金属シースによって被覆することが行なわれている。この場合、酸化物超電導体またはその原料と金属シースとによって構成される複合物を塑性加工することによって薄いテープ状となるように強加工し、次いで熱処理することにより、高い臨界電流密度が得られることがわかっている。特に、塑性加工と熱処理とを複数回繰り返すことにより、臨界電流密度がさらに高められることもわかっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 超電導材料を、たとえば超電導線材として実際に使用する場合、高い臨界電流密度だけでなく高い臨界電流を与え得ることが必要である。これに関して、たとえば高い臨界電流を得るだけでなく、上述したテープ材の厚みを大きくすればよい。しかしながら、この場合、前述した塑性加工における加工度をそれほど高くできないか、塑性加工による臨界電流密度向上の効果をそれほど期待できないため、臨界電流密度が低いという欠点がある。臨界電流密度が低いと、たとえ低い外部磁場であっても、臨界電流密度が低下し、磁場下において高い臨界電流が得られない。

【0004】 それゆえに、この発明の目的は、臨界電流密度および臨界電流のいずれにおいても優れたビスマス系酸化物超電導線材を製造するための方法を提供しようとするところである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 この発明は、ビスマス系酸化物超電導体またはその原料を金属シースに充填し、次いで塑性加工して線材化するステップを備える、ビスマス系酸化物超電導線材の製造方法に向けられるものであって、上述した技術的課題を解決するため、前記塑性加工ステップが、熱処理を行ないながら塑性加工を行なうステップを含むことを特徴としている。

【0006】 なお、塑性加工ステップに含まれる熱処理の温度は、800～850℃に選ばれ、熱処理の時間は、0.5～200時間に選ばれるのが好ましい。0.

5時間未満では、効果が少なく、他方、200時間を超えると、効果が飽和するからである。また、塑性加工ステップに含まれる熱処理の時間は、塑性加工の時間と一致しなくてもよく、たとえば、熱処理時間の一部のみににおいて、塑性加工を実施してもよい。塑性加工しながら熱処理するため、HIP、通常のプレスなどの装置を適用することができる。

【0007】

【発明の作用および効果】 図1には、この発明に従って製造された酸化物超電導線材における超電導部1が拡大されて示されている。図1に示すように、この発明によれば、超電導相2を、線材の長手方向に沿って、きれいに配向させながら成長させることができる。なお、図1において、3は、超電導相2中に分散する非超電導相を示している。

【0008】 図2には、熱処理と塑性加工とを各々別のステップで実施した場合に得られた酸化物超電導線材における超電導部4が示されている。図2からわかるように、この発明を適用しない場合、超電導相5の配向性が劣っている。なお、6は、非超電導相を示す。

【0009】 このように、この発明によれば、図1に示すように、超電導相2が線材の長手方向に沿ってきれいに配向しているため、高い臨界電流密度および高い臨界電流を示すビスマス系酸化物超電導線材を得ることができる。

【0010】 なお、この発明において用いられるビスマス系酸化物超電導体またはその原料は、最大粒径が2.0μm以下であり、平均粒径が1.0μm以下であることが好ましい。

【0011】 また、このようなビスマス系酸化物超電導体またはその原料は、一般的には、多結晶体または超電導相と非超電導相との集合物からなる。

【0012】 また、この発明において用いられる金属シースの材質としては、酸化物超電導体と反応せず、かつ低比抵抗の金属または合金が用いられることが好ましく、一例として、銀もしくは銀合金が挙げられる。

【0013】

【実施例】 以下に、この発明に従って実施した実験例について説明する。

## 40 【0014】 実験例1

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CuO}$  の各粉末を、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.8:0.4:2.0:2.2:3.0$  になるように秤量し、混合した。

【0015】 次に、この粉末に対して、800℃で8時間の熱処理を施し、さらに860℃で5時間の熱処理を施して、2212相:2223相=83:17となる粉末を作製した。なお、「2212相」とは、 $(\text{Bi}+\text{Pb}):\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}$  の組成比がほぼ2:2:1:2となっている超電導相であり、「2223相」とは、同

3

組成比がほぼ2:2:2:3となっている超電導相である。

【0016】上述のようにして得られた粉末を、最大粒径が $1.8\mu\text{m}$ 、平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ となるように粉碎した。この粉碎された粉末を、外径6.0mm、内径4.0mmの銀パイプに充填し、その状態で、直径1.0mmになるまで伸線し、さらに厚さ0.3mmになるまで圧延加工した。この圧延加工して得られたテープ状線材を、

(1) 試料1では、プレス加工を施しながら $845^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理し、さらに、厚さ0.15mmになるまでプレス加工し、次いで、再び $845^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理した。

【0017】(2) 試料2では、 $845^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理し、さらに、厚さ0.15mmになるまで圧延加工し、次いで、再び $845^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理した。

【0018】得られた試料1および2の各々について、 $77.3\text{K}$ の温度下において零磁場における臨界電流および臨界電流密度の測定を行なった。その結果、試料1においては、 $39\text{A}$ の臨界電流および $60000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度が得られ、他方、試料2においては、 $26\text{A}$ の臨界電流および $40000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度が得られた。

【0019】したがって、この発明の実施例に相当する試料1において、より高い臨界電流およびより高い臨界電流密度を示すビスマス系酸化物超電導線材が得られている。

#### 【0020】実験例2

$\text{Bi}_2\text{O}_3$ 、 $\text{PbO}$ 、 $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{CaCO}_3$  および  $\text{CuO}$  の各粉末を、 $\text{Bi}:\text{Pb}:\text{Sr}:\text{Ca}:\text{Cu}=1.8:0.4:2.0:2.2:3.0$  になるように秤量し、混合した。

【0021】次に、この粉末に対して、 $800^{\circ}\text{C}$ で8時

4

間の熱処理を施し、さらに $860^{\circ}\text{C}$ で8時間の熱処理を施した。得られた粉末を、最大粒径が $1.8\mu\text{m}$ 、平均粒径が $0.8\mu\text{m}$ となるように粉碎した。次いで、この粉末を、外径6.0mm、内径4.0mmの銀パイプに充填し、その状態で、直径2.0mmになるまで伸線し、さらに厚さ0.3mmになるまで圧延加工した。この圧延加工されたテープ状線材を、

(1) 試料3では、プレス加工を施しながら $800^{\circ}\text{C}$ で10時間熱処理し、次いで、 $850^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理し、さらに、厚さ0.15mmになるまでプレス加工し、次いで、再び $845^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理した。

【0022】(2) 試料4では、 $850^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理し、さらに、厚さ0.15mmになるまで圧延加工し、次いで、再び $845^{\circ}\text{C}$ で50時間熱処理した。

【0023】得られた試料1および2の各々について、 $77.3\text{K}$ の温度下において零磁場における臨界電流密度の測定を行なった。その結果、試料3においては、 $50000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度が、試料4においては、 $38000\text{A}/\text{cm}^2$ の臨界電流密度が得られた。したがって、この発明の実施例に相当する試料3において、より高い臨界電流密度を示す酸化物超電導線材が得られている。

#### 【図面の簡単な説明】

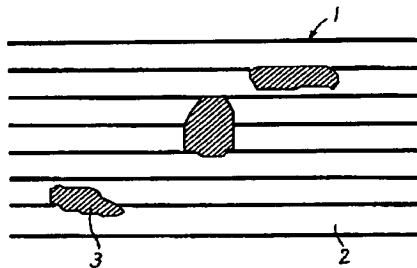
【図1】この発明に従って製造された酸化物超電導線材の超電導部1を示す拡大断面図である。

【図2】この発明に従わずに製造された酸化物超電導線材の超電導部4を示す拡大断面図である。

#### 【符号の説明】

- 2 超電導相
- 3 非超電導相
- 5 超電導相
- 6 非超電導相

【図1】



【図2】

